

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08F 259/08, C09J 4/06, 183/04	A1	(11) International Publication Number: WO 98/04602 (43) International Publication Date: 5 February 1998 (05.02.98)
(21) International Application Number: PCT/US97/11945 (22) International Filing Date: 8 July 1997 (08.07.97) (30) Priority Data: 08/688,206 29 July 1996 (29.07.96) US (60) Parent Application or Grant (63) Related by Continuation US 08/688,206 (CON) Filed on 29 July 1996 (29.07.96) (71) Applicant (for all designated States except US): QUANTUM MATERIALS, INC. [US/US]; 9938 Via Pasar, San Diego, CA 92121 (US). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): DERSHEM, Stephen, M. [US/US]; 9097 Truman Street, San Diego, CA 92126 (US). FORRAY, Deborah, D. [US/US]; 5190 Biltmore Street, San Diego, CA 92117 (US). (74) Agent: REITER, Stephen, E.; Gray Cary Ware & Freidenrich, Suite 1600, 4365 Executive Drive, San Diego, CA 92121 (US).		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: PERFLUORINATED HYDROCARBON POLYMER-FILLED ADHESIVE FORMULATIONS AND USES THEREFOR (57) Abstract <p>In accordance with the present invention, it has been discovered that perfluorinated hydrocarbon polymers can be used as fillers for the preparation of adhesive formulations having excellent dielectric properties, i.e., very low conductivities. Invention compositions display excellent rheological properties, in addition to low dielectric constants. Invention formulations can be used for a variety of purposes, such as, for example, for the preparations of filled adhesive formulations with a reduced propensity to settle out, excellent dispensing characteristics due to the dioxotropic nature thereof, and the like.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-514496
(P2000-514496A)

(43) 公表日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターコード* (参考)

C 0 9 J 4/00
C 0 8 F 259/08
C 0 8 L 51/06
C 0 9 J 183/07
H 0 1 L 21/52

C 0 9 J 4/00
C 0 8 F 259/08
C 0 8 L 51/06
C 0 9 J 183/07
H 0 1 L 21/52

E

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-508823
(86) (22) 出願日 平成9年7月8日 (1997. 7. 8)
(85) 翻訳文提出日 平成11年1月29日 (1999. 1. 29)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 7 / 1 1 9 4 5
(87) 国際公開番号 W O 9 8 / 0 4 6 0 2
(87) 国際公開日 平成10年2月5日 (1998. 2. 5)
(31) 優先権主張番号 0 8 / 6 8 8 , 2 0 6
(32) 優先日 平成8年7月29日 (1996. 7. 29)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 クアンタム マテリアルズ, インコーポレイテッド
アメリカ合衆国92121 カリフォルニア州,
サンディエゴ, ピア バサー 9938
(72) 発明者 ダーシェム, スチーブン, エム.
アメリカ合衆国92126 カリフォルニア州
サンディエゴ, トルーマン ストリート
9097
(72) 発明者 フォーレイ, デボラ, ディ.
アメリカ合衆国92117 カリフォルニア州
サンディエゴ, ビルトモア ストリート
5190
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

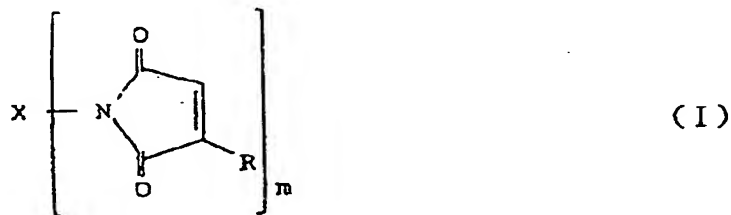
(54) 【発明の名称】 ベルフッ素化炭化水素重合体入り接着剤配合物及びその用途

(57) 【要約】

本発明によって、優れた誘電特性、即ち極低導電率を有する接着剤配合物製造のための充填剤として、パーフルオロ炭化水素ポリマーが使用できることが判明した。発明の組成物は、低誘電定数に加えて、優れたレオロジー特性を示す。発明の配合物は、種々の用途に使用可能であり、例えば、チクソトロピックな性質である故、沈降の傾向が無く、優れたデイスペンス特性を有する充填剤入り接着剤配合物の製造等に使用できる。

【特許請求の範囲】

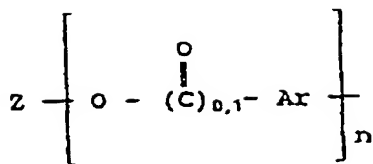
1. 優れた誘電特性を有する接着組成物であって、
架橋結合により良好な接着特性を与える重合性モノマービヒクル、
パーフルオロ炭化水素ポリマー、と
硬化触媒
より成ることを特徴とする前記組成物。
2. さらに、前記パーフルオロ炭化水素ポリマーが、約0.1～約100 μm
の範囲の粒子サイズ、約0.2～約20 g/m^2 の範囲の表面積、と少なくとも
100 g/L の嵩密度を有する、請求の範囲第1項に記載する組成物。
3. さらに、所望により下記の追加の成分：
カップリング剤、酸化防止剤、安定剤、泣き出し調節剤、必須のパーフルオロ炭
化水素ポリマー以外の追加の充填剤、不活性希釈剤、反応性希釈剤、接着助剤、
柔軟剤、染料又は顔料、
の1種又はそれ以上を含む、請求の範囲第1項に記載する組成物。
4. 前記モノマービヒクルが、マレイミド、(メタ)アクリレート、プロパル
ギルエーテル材料、異性化プロパルギルエーテル材料、シリコンベース接着配合
物、又はそれらの2又はそれ以上の混合物である、請求の範囲第1項に記載する
組成物。
5. 前記マレイミドが、下記構造：



〔式中、 $m = 1, 2$ 又は3、

各Rは、水素又は低級アルキルから独立して選ばれ、そして

Xは、約12～約500個の炭素原子を有する、分枝したアルキル、アルキレ
ン又はアルキレンオキサイド種、下記構造を有する芳香族基、



(式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 、

各 Ar は、1置換、2置換又は3置換の、 $3 \sim 10$ 個の範囲の炭素原子を有する芳香環又はヘテロ芳香環であり、そして

Z は、バックボーン中に約 $12 \sim 500$ 個の炭素原子を有する、分枝したアルキル、アルキレン又はアルキレンオキシド種である)

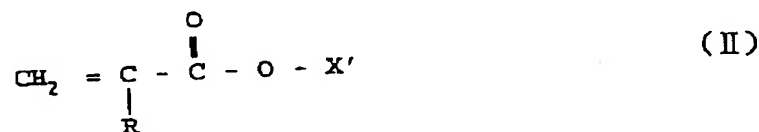
又はそれらの混合物から選ばれた、1価又は多価遊離基である]

を有する、請求の範囲第4項に記載する組成物。

6. X が、約 $20 \sim 100$ 個の炭素原子を有する、アルキレン又はアルキレンオキシド種である、請求の範囲第5項に記載する組成物。

7. X が、 $10, 11$ -ジオクチル- $1, 20$ -イコシル遊離基である、請求の範囲第6項に記載する組成物。

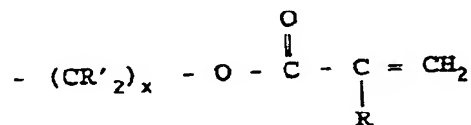
8. 前記(メタ)アクリルが、下記の構造:



[式中、 R は、 H 又はメチルであり、そして X' は、

(a) 約 $8 \sim 24$ 個の範囲の炭素原子を有するアルキル基、又は

(b)



(式中、各 R' は H 又はメチルから独立して選ばれ、 R は上記の定義であ

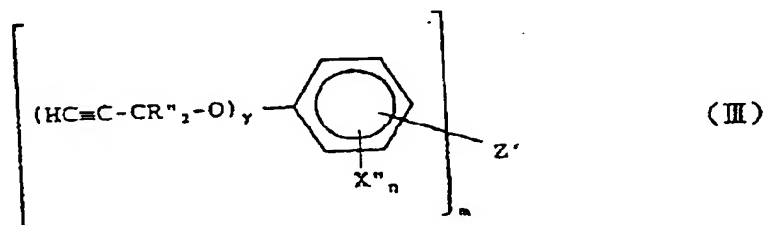
ってコアー構造のRから独立して選ばれ、そしてxは約2～6の範囲の整数である)

から選ばれる]

を有する、請求の範囲第4項に記載する組成物。

9. 前記(メタ)アクリルが、トリデシルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレートまたは1,12-ドデカンジオールジメタクリレートである、請求の範囲第8項に記載する組成物。

10. 前記プロパルギルエーテル材料が、下記の構造:



[式中、

X''は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、シアノ等から選ばれ、

Z'は、存在する場合には、ベンゾピレンの2又は3部位を結合できる2価又は3価の遊離基であり、

各R''は、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから独立して選ばれ、

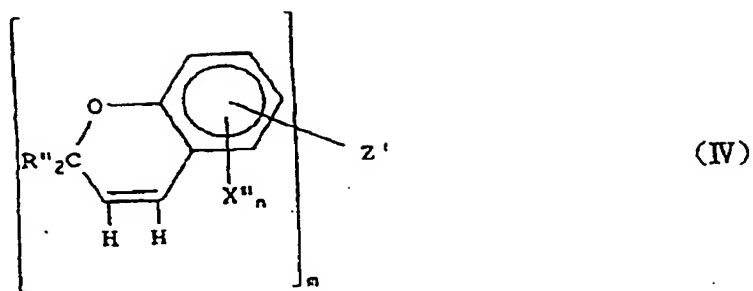
mは、1,2又は3、

nは、0～3の整数であり、そして

yは、1～3の整数である]

を有する、請求の範囲第4項に記載する組成物。

11. 前記異性化プロパルギルエーテル材料が、下記の構造:



[式中、

X'' は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、プロパルギルオキシ又はそれらの環化形態、ハロゲン、又はシアノから選ばれ、

Z' は、存在する場合には、ベンゾピレンの2又は3部位を結合できる2価又は3価の遊離基であり、

各 R'' は、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから独立して選ばれ、

m は、1, 2又は3、そして

n は、0～3の整数である]

を有する、請求の範囲第4項に記載する組成物。

12. 前記シリコンベース接着配合物が、水素化末端ポリシロキサンとビニル末端ポリシロキサンの実質的に化学量論の混合物から成る、請求の範囲第4項に記載する組成物。

13. 前記パーフルオロ炭化水素ポリマーが、約250～500 g/Lの範囲の平均嵩密度、325±5℃の最大溶融温度(ASTM・D1457による測定)、約8～15 μmの範囲の平均粒子サイズ分布、約8～12 m²/gの範囲の比表面積、と比較的狭い分子量分布を有する、請求の範囲第1項に記載する組成物。

14. 前記組成物がチクソトロピックペーストである、請求の範囲第1項に記載する組成物。

15. 前記組成物が実質的に溶剤を含まない、請求の範囲第1項に記載する組

成物。

16. 前記モノマービヒクルが、前記組成物の約25～90重量%の範囲であり、前記パーフルオロ炭化水素ポリマーが、前記組成物の約10～75重量%の範囲であり、

前記硬化触媒が、前記組成物の約0.01～10重量%の範囲である、
請求の範囲第1項に記載する組成物。

17. 請求の範囲第1項に記載する組成物の硬化物により第2の物品に永久的に接着した第1の物品を含む組立品。

18. 請求の範囲第1項に記載する組成物の硬化物により基板に永久的に接着したマイクロ電子装置を含む組立品。

19. 第1の物品を第2の物品に接着取付けする方法であって、

(a) 請求の範囲第1項に記載する組成物を第1の物品に適用し、

(b) 第1の物品と第2の物品を密着させて、第1の物品と第2の物品が工程(a)で適用した接着組成物だけで隔離されるように組立品を形成し、その

後に、

(c) 前記組立品を、前記接着組成物の硬化に適する条件に曝す、
ことを特徴とする前記方法。

20. ミクロ電子装置を基板に接着取付けする方法であって、

(a) 請求の範囲第1項に記載する組成物を前記基板又はマイクロ電子装置に適用し、

(b) 前記基板と前記装置を密着させて、前記基板と前記装置が工程(a)で適用した組成物だけで隔離されるように組立品を形成し、その後に、

(c) 前記組立品を、前記接着組成物の硬化に適する条件に曝す、
ことを特徴とする前記方法。

【発明の詳細な説明】**ペルフッ素化炭化水素重合体入り接着剤配合物及びその用途****発明の分野**

本発明は接着剤配合物及びその用途に関する。特に、本発明は優れた誘電特性即ち非常に低い導電率を有する、充填剤入り接着剤配合物に関する。更に、本発明はペルフッ素化炭化水素重合体入り接着剤配合物に関する。

発明の背景

電気絶縁性を有する接着剤については多数の潜在的用途が存在する。しかしながら、かかる材料は特徴の組合せを満足させなければならない、即ち、低い誘電率を示すことに加えて、かかる材料は良好な分配適性(dispensability)と良好な接着性をも有していなければならない。電気絶縁性を有する接着剤を製造するために伝統的に使用されてきた非導電性充填剤は窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アルミナ、二酸化珪素、等、を包含する。不都合なことに、これら材料はそれらから製造された接着剤ペーストに良好な流動学的性質を付与しない。

接着剤ペーストのレオロジーは製造目的のためには非常に重要な要件である。例えば、シリンジ(syringe)の中での樹脂からの充填剤の分離、その各分配間の接着剤の異物無しの遮断(clean break)、及び分配作業における滴りのないシリンジの存在は、ばらつきのない分配特性にとって全て重要な属性である。

発明の簡単な説明

本発明によれば、本発明者らは優れた誘電特性即ち非常に低い導電率を有する接着剤配合物を製造するための充填剤としてペルフッ素化炭化水素重合体を使用できることを発見した。本発明の組成物は低い誘電率に加えて優れた流動学的性質を示す。

本発明の配合物は低い誘電率 (D_r) を有する。誘電率は材料が電場の強さに依存しない電荷の流れに抵抗できるところの度合の尺度を提供する無次元の比率である。さらにまた、本発明の配合物の製造に使用されるペルフッ素化炭化水素重合体充填剤は得られる配合物に低い誘電正接 (dissipation factor) (D_f) を付

与する。低 D_f の材料はそれらの、印加電荷の下での電流の漏洩に対する抵抗にと

って注目される。

本発明の配合物は様々な目的のために、例えば、充填剤入り接着剤配合物を、低減した沈降傾向、それらのチキソトロピー性による優れた分配特性、等々をもって製造するために、使用できる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、優れた誘電特性を有する接着剤組成物が提供され、該接着剤組成物は、

架橋されたときに優れた接着性を有する重合可能なモノマー、

ペルフッ素化炭化水素重合体、及び

硬化触媒

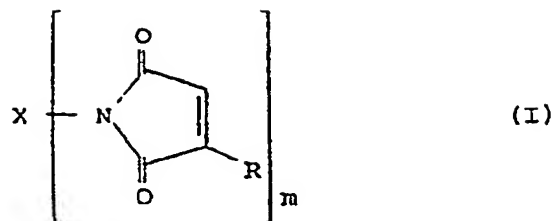
を含んでいる。

当業者には容易に認識されるように、上記配合物には任意的に広く様々な添加成分、例えば、カップリング剤、酸化防止剤、安定剤、ブリード(bleed)コントロール剤、追加の充填剤（必要なペルフッ素化炭化水素重合体以外）、不活性希釈剤、反応性希釈剤、接着促進剤、柔軟剤、染料、顔料、等のような、を組み入れることができる。

不活性希釈剤の使用は本発明の実施から排除されるものではないが、溶剤の有害な影響の可能性、例えば、溶剤逃散によって起こる空隙の発生、物質の表面におけるガス抜き分子の再付着、等、を回避するためには、本発明による組成物は実質的に溶剤を含有しないままであることが一般的に好ましい。

本発明に従って使用することを意図されたモノマービヒクルは、マレイミド、(メタ)アクリレート、プロパルギルエーテル材料、異性化プロパルギルエーテル材料、シリコーン系接着剤配合物、等、及びそれらのいずれか2つ又はそれ以上の混合物、を包含する。

本発明の実施に使用することを意図された具体的なマレイミドは、下記の構造式Iを有する化合物を包含する：



式中、

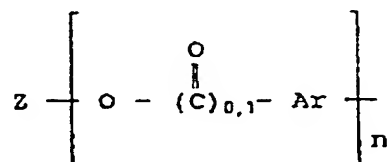
mは1、2、又は3であり、

各Rは独立に、水素又は低級アルキルから選ばれ、そして

Xは下記のいずれかから選ばれた1価又は多価の基である：

約12個～約500個の炭素原子を有する、分枝鎖アルキル、アルキレン又はアルキレンオキシド種、

下記構造式を有する芳香族基：



(式中、

nは1、2、又は3であり、

各Arは、3個から10個までの範囲の炭素原子を有する、モノ置換、ジ置換又はトリ置換された芳香族又はヘテロ芳香族の環であり、そして

Zは、その骨格の中に約12個～約500個の原子を有する、分枝鎖アルキル、アルキレン又はアルキレンオキシド種である）、

又は、それらの混合物。

ここで使用されるとき、用語「アルキル」は、約1個から約8個までの範囲の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基を称しており；そして「低級アルキル」は、約1個から約4個までの範囲の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖のアルキル基を称している。

ここで使用されるとき、用語「アルケニル」は、少なくとも一つの炭素－炭素

二重結合を有し、そして約2個から約8個までの範囲の炭素原子を有する、直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を称している。

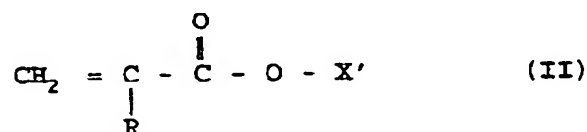
ここで使用されるとき、用語「アルキニル」は、少なくとも一つの炭素-炭素三重結合を有し、そして約2個から約8個までの範囲の炭素原子を有する、直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を称している。

ここで使用されるとき、用語「アルコキシ」は、構造-O R（但し、Rは上記の通りのアルキル基である）を有する酸素担持アルキル成分を称している。

ここで使用されるとき、用語「ハロゲン」は、フルオライド、クロライド、ブロマイド又はヨウダイドの基を称している。

本発明の実施に使用される現時点での好ましいマレイミドは、構造式I（ただし、Xは約20個～約100個の炭素原子を有するアルキレン又はアルキレンオキシド種である）を有する化合物を包含する。ここで使用するための特に好ましいマレイミドは、構造式I（ただし、Xは10, 11-ジオクチル-1, 20-エイコシル基である）を有する化合物である。

本発明の実施に使用することを意図された具体的な（メタ）アクリレートは、下記の構造式IIを有する化合物を包含する：



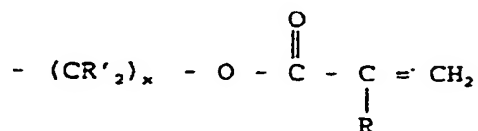
式中、

RはH又はメチルであり、そして

X' は下記のいずれかから選ばれる：

(a) 約8個から24個までの範囲の炭素原子を有するアルキル基、又は

(b)

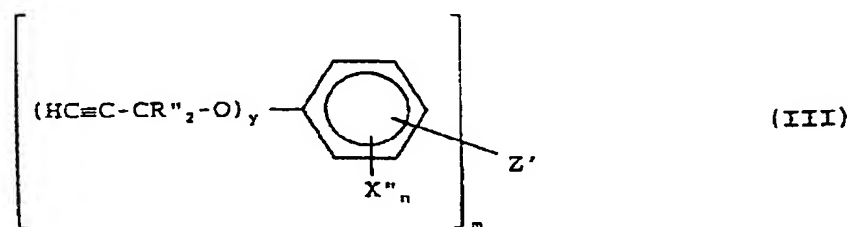


(各R'は独立にH又はメチルから選ばれ、Rは上記の通りコア構造のRから独立に選ばれ、そしてxは約2～6の範囲に属する整数である)。

本発明の実施に使用することを意図された現時点での好ましい(メタ)アクリ

レートは、トリデシルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、1, 12-ドデカンジオールジアクリレート、1, 12-ドデカンジオールジメタクリレート、等を包含する。

本発明の実施に使用することを意図された具体的なプロパルギルエーテル材料は、下記の構造式IIIを有する化合物を包含する:



式中、

X''は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、シアノ、等、から選ばれる;

Z'は、存在する場合には、2つ又は3つのベンゾピレン成分を連結させることができる2価又は3価の基である; 各R''は独立に、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから選ばれる;

mは1、2又は3である;そして

nは0～3の整数である;そして

yは1～3の整数である。

本発明の実施に使用される現時点での好ましいプロパルギルエーテル化合物は下記の場合のものである:

X'' (存在するとき) がアリルであり;

Z' が下記のものから選ばれ:

—O—、

—C(O)—、

—C(O)—O—、

—O—C(O)—O—、

—S—、

—S(O)₂—、

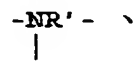
—[CR'₂]_x—（ただし、各R'は独立に、水素、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、又はフルオロシクロアルキルから選ばれ、そしてxは1～20の範囲に属する整数である）、

—[O—(CR'₂)_x]_y—O—（ただし、各R'は独立に上記の通り選ばれ、x'は1～6の範囲に属する整数であり、そしてyは1～20の範囲に属する整数である）、

—SiR'₂—、

—SiR'₂—[—O—SiR'₂—]_y—（ただし、y'は1～20の範囲に属する整数である）、

—N—、



アリーレン、又は

シクロアルキレン；

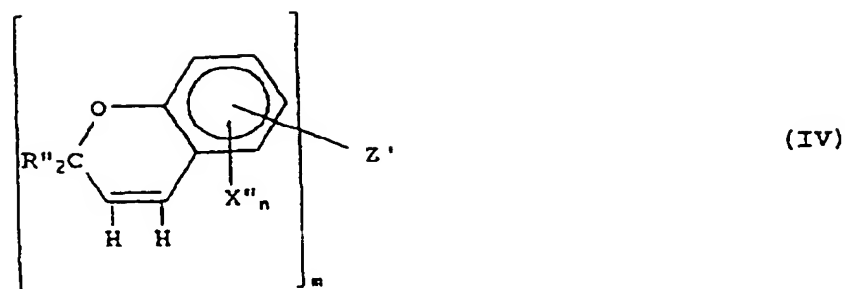
R''が水素又はメチルから選ばれ；

mが2であり；そして

nが0～2の整数である。

本発明の実施に使用することを意図された特に好ましいプロパルギルエーテル化合物は、Z'が—CHR^a—であり、R^aが低級アルキルであり、mが2であり、そしてnが0である場合のものである。

本発明の実施に使用することを意図された具体的な異性化プロパルギルエーテル材料は、式の構造式IVを有する化合物を包含する：



式中、

X'' は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、プロパルギルオキシ（それは追加のベンゾピラン環を生じるように更に環化されることができる）、ハロゲン又はシアノから選ばれる；

Z' は、存在する場合には、2つ又は3つのベンゾピラン成分を連結させることができる2価又は3価の基である；

各R'' は独立に、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから選ばれる；

mは1、2、又は3である；そして

nは0～3の整数である。

本発明の実施に使用される現時点での好ましい異性化プロパルギルエーテル化合物は、

X''（存在する場合）がアリルであり；

Z' が下記のものから選ばれ：

—O—、

—C(O)—、

—C(O)—O—、

—O—C(O)—O—、

—S—、

—S(O)₂—、

—[CR'₂]_x—（ただし、各R' は独立に、水素、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、又はフルオロシクロアルキルから選ばれ、そしてxは1～20の範囲に属する整数である）、

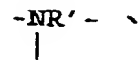
$-[O-(CR'_2)_x]_y-O-$ (ただし、各 R'' は独立に上記の通り選ばれ、 x' は 1
～ 6 の範囲に属する整数であり、そして y は 1 ～ 20 の範囲に属する整数
である)、

$-SiR'_2-$ 、

$-SiR'_2-[-O-SiR'_2-]_{y'}-$ (ただし、 y' は 1 ～ 20 の範囲に属する整数で

ある)、

$-N-$ 、



アリーレン、又は

シクロアルキレン;

R'' が水素又はメチルから選ばれ;

m が 2 であり;そして

n が 0 ～ 2 の整数である。

本発明の実施に使用することを意図された特に好ましい異性化プロパルギルエーテル化合物は、 Z' が $-CHR^x-$ であり、 R^x が低級アルキルであり、 m が 2 であり、そして n が 0 である場合のものである。

本発明の実施に使用することを意図されたシリコーン系接着剤配合物は、ハイドライド(hydride)末端ポリシロキサン(単数又は複数)とビニル末端ポリシロキサン(単数又は複数)の実質的に化学量論量の混合物を含んでいる。ここで使用することを意図された具体的なハイドライド末端ポリシロキサンはハイドライド末端ポリジメチルシロキサンである。ここで使用することを意図された具体的なビニル末端ポリシロキサンはジビニル末端ポリジメチルシロキサンである。

広く様々なペルフッ素化炭化水素重合体が本発明の組成物の製造のために使用できる。多数のかかる材料は、例えば、デュポンから「テフロン(Teflon)」の商品名で又はヘキストーセラニーズから「ホスタファロン(Hostafalon)」の商品名で商業的に入手可能である。本発明に従って使用することを意図された具体的なペルフッ素化炭化水素重合体は、代表的には、約 0.1 ～ 約 100 μm の範囲の

粒子サイズ、約 $0.2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲の表面積、および少なくとも 100 g/L の嵩密度を有するものとして特徴付けられる。

本発明の実施に使用される、現時点での好ましいペルフッ素化炭化水素重合体は、約 $250 \sim 500 \text{ g/L}$ の範囲の平均嵩密度、 $325 \pm 5^\circ\text{C}$ の溶融ピーク温度（ASTM D1457によって測定したとき）、約 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒度分布、約 $8 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、及び比較的狭い分子量分布、

を有するものとして特徴付けられる。

当業者によって容易に認識されるように、本発明の組成物の製造には広範囲の様々な硬化触媒が使用できる。使用されるべき好ましい触媒は勿論、使用されるモノマービヒクルに依存する。例えば、遊離基メカニズムによって硬化するそれらモノマービヒクルのためには、遊離基開始剤、例えば、ペルオキシエステル、ペルオキシカーボネート、ヒドロペルオキシド、アルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、等、が使用できる。

カチオン重合及び／又はアオン重合によって硬化するそれらモノマービヒクルのためには、カチオン触媒、遷移金属触媒、等、が使用できる。ここで使用することを意図された具体的なカチオン触媒は、オニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、等、を包含する。

ここで使用することを意図された具体的な遷移金属触媒は、キレート形態における、ニッケル、銅、コバルト等、ソープ、又はその他、を包含する。

本発明の組成物の各成分の比率は広範囲で変動可能である。例えば、モノマービヒクルの量は本発明の組成物の約25重量%から約95重量%のあたりの範囲で変動することができ、現時点では約40～約80重量%の範囲の量（最終組成物の全重量を基準にして）が好ましい。

同様に、本発明の実施に使用されるペルフッ素化炭化水素重合体の量は広範囲で変動可能であり、代表的には、本発明の組成物の約10～約75重量%の範囲に属し、現時点では約20～約60重量%の範囲の量（最終組成物の全重量を基準にして）が好ましい。

本発明の実施に使用される硬化触媒の量もまた、広範囲で変動可能であり、代

表的には、該組成物の（最終組成物の全重量を基準にして）約0.01～約10重量%の範囲に属する。当業者によって容易に認識されるように、この範囲の下限の量は一般的に遷移金属触媒を使用するときに適しており、範囲の中間乃至上限に属する量は一般的に遊離基開始剤を使用するときに適している。

本発明は優れた取扱特性を有し、代表的には、チキソトロップペーストとして存在し、それは標準装置を使用して容易に分配されることができる。

本発明のもう一つの態様によれば、第一物品を第二物品に接着的に取り付ける

ための方法が提供され、該方法は、

（a）上記組成物を前記第一物品に適用し、

（b）前記第一物品と前記第二物品を密接に接触させて前記第一物品と前記第二物品が工程（a）に適用された接着剤組成物によってのみ分離されるところの集成体を形成し、その後で

（c）前記集成体に、前記接着剤組成物を硬化させるのに適する条件を受けさせる、

ことを含んでいる。

上記方法を行うために意図された硬化条件は代表的には、約100～約250℃の範囲の温度に、約0.001～約6時間の範囲の時間、保つことを含んでおり、現時点では約0.01～約0.5時間の範囲の硬化時間が好ましい。

本発明のさらに他の実施態様は、マイクロ電子装置を基板に接着取付けする方法を提供するものであり、該方法は、

（a）前記組成物を前記基板又はマイクロ電子装置に適用し、

（b）前記基板と前記装置を密着させて、前記基板と前記装置が工程（a）で適用したダイ取付け組成物だけで隔離されるように組立品を形成し、その後

（c）前記組立品を、前記ダイ取付け組成物の硬化に適する条件に曝すことを含む。

上述の方法の実施で意図する硬化条件は、通常、約100～250℃の範囲の温度で約0.001～約6時間の範囲であり、現状では約0.01～約0.5時

間の範囲の硬化時間が好ましい。

本発明のなお他の実施態様は、上述の組成物の硬化物を用いて、第2の物品に永久的に接着した第1の物品を含む組立品を提供する。このような組立品は、種々の構成物から作製され、例えば、第1の物品は、シリコンベースのマイクロ電子装置、ヒ化ガリウムベースのマイクロ電子装置、クォーツベースのマイクロ電子装置、サファイアベースのマイクロ電子装置、リン化インジウムベースのマイクロ電子装置、硫化カドミウムベースのマイクロ電子装置、ニオブ酸リチウムベースのマイクロ電子装置等から選ばれ、第2の物品は、リードフレーム、ピングリッドアレー、セラミック等から選ばれる。

本発明のさらなる実施態様は、上述の組成物の硬化物を用いて、基板に永久的に接着したマイクロ電子装置を含む組立品を提供する。

本発明を実行する際に使用するマイクロ電子装置には、リードフレーム、ピングリッドアレー、積層材料等がある。

また、当業者であれば容易に理解できるように、本発明に記載する組成物は、業界では利用が容易な技術を用いて、種々の構成物、例えば先端複合物、モールド樹脂、グロブトップ(glob-top)構成物、アンダーフィル(underfill)材料等の

製造にも利用できる。

以下の実施例を参考にして本発明を一層詳細に説明するが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。

実施例 1

テフロン粉末と熱硬化性樹脂ビヒクルをボウル中で十分に混合してペースト組成物を作成した。使用した樹脂ビヒクルは下記の構成であった：

60重量%の1, 20-ビスマレイミド-10, 11-ジオクチル-イコサン

(BMI；米国特許出願番号(USN) 08/300, 721及び08/460, 495を参照、この両文献をここに編入する)

13.0重量%のリコン130MA-20

(リコン・レジン社、グランド・ジャンクション社から入手できる)

22. 0重量%の1-ビニルオキシ-2-デシルテトラデカン

(米国特許出願番号08/300,721及び08/460,495を参照、この両文献をここに編入する)

1. 0重量%のUSP90MD

(過酸化物触媒、ウィッコ社、アーガス部門、マーシャル、テキサス州より入手できる)

3重量%のシルケストA-186+1重量%のシルケストA-174

(両材料はカップリング剤であり、OSIスペシャリティ社、サウスチャールストン、ウエストバージニア州より入手できる)。

使用したテフロン粉末は、デュポン社の製品1600N (デュポン・フルオロプロダクト社、ウilmington、デラウェア州より入手できる)であった。40重量%のこの充填剤を樹脂ベースと混合して、白色で均一なペーストを得た。このペーストは、25℃で10rpmのブルックフィールド粘度が11.670

(cps)、チクソトロピック指数(1/20rpm粘度値と定義する)が10.13であった。

このペーストを、2枚の8.3ミル厚さの銀メッキリードフレームに分与した。12個のシリコンダイ(150×150×33ミル)を取付け、そして1ミルのボンドラインに設定した。全部品を200℃で1分間硬化させた。硬化サンプルをアンザテック社のダイシェアーテスターを用いてダイシェアー強さを試験した。平均室温ダイシェアー値は15.4kgであった。このダイシェアーテストは245℃に設定した加熱ステージにおいても実施した。平均熱時ダイシェアー値は4.25kgであった。

このペーストを熱分析した。未硬化ペーストサンプルに実施した動的(10℃/分)熱重量分析(デュポン9900システムを使用)の結果は、サンプル温度が250℃に達するまでに、その組成物の重量損失は僅かに1.84%であることを示した。同一ペーストを用いた示差走査熱量測定(同様にデュポン9900を用い10℃/分で)の結果は、126.9℃に最大硬化発熱が顕れた。

実施例2

実施例1に要約した方法に従って、第2のペースト組成物を作成した。同一樹脂ビヒクルとテフロン充填剤を用いた。この時、45重量%の充填剤を含有するように組成物を調製した。得られたペーストは、10rpmのブルックフィールド粘度が24,490cps、1/20チクソトロピック指数が13.53であった。先行文節に記載したように作成したペーストを用い、実施例1に記載の如く、シリコンダイを銀メッキした銅製リードフレームに取付けた。硬化した部品は、平均室温ダイシェアー接着強さが15.47、熱時（例えば、245℃）ダイシェアー接着強さが4.08kgであった。

このペーストにも熱分析を実施した。TGAによる250℃重量損失は2.69%であった。DSCによる最大発熱は128.0℃であった。

実施例3

実施例1に記載した方法に従って、第3のペースト組成物を作成した。同一樹脂ビヒクルとテフロン充填剤を用いた。しかし、充填剤パーセントを組成物の35重量%に減量した。得られたペーストは、10rpmのブルックフィールド粘度が7,322cps、1/20チクソトロピック指数が6.96であった。

先行文節に記載したように作成したペーストを用い、実施例1に記載の如く、シリコンダイを銀メッキした銅製リードフレームに取付けた。硬化した部品は、平均室温ダイシェアー値が14.30、熱時（例えば、245℃）ダイシェアー値が4.01kgであった。

実施例1に要約した方法に従って、このペーストにも熱分析を実施した。TGAによる250℃重量損失は2.77%であった。DSCによる最大発熱は128.17℃であった。

実施例4

実施例1に記載したペーストを用い、追加の150×150ミルのシリコンダイを銀メッキした銅製リードフレームに取付けた。この部品を200℃で1分間硬化させた。組み立てた部品を加圧加熱器具に入れ、そして15psigの圧力、121℃の温度でスチームに曝した。部品を72時間と168時間で取り出し、室温シェアーテストを実施した。72時間と168時間の加圧加熱器具暴露後

の部品の平均ダイシェアー値は、それぞれ9.40と9.49kgであった。このように、加速水蒸気テストは、初期ダイシェアー値に比較して、約40%の接着強さの損失であるが、暴露を継続した時に劣化が進行する傾向は示さない。

実施例 5

実施例 1 に記載したペーストを用い、追加の300×300×22ミルのシリコンダイを8.3ミル厚さの銀メッキした銅製リードフレームに取付けた。ボンドラインを約1.0ミルに設定した。この部品を200℃で1分間硬化させた。

硬化させた組立品の曲率半径（ROC）を、デタックIIAスタイラス・プロファイロメータを用いて測定し、その結果は2.77mであった。1m以上のROC値が「低応力」の接合を表すことを、当業者は認識している。

幾つかの好適な実施態様を参照して本発明を詳細に説明した。しかし、修正と変更は、説明と請求の範囲に記載した本発明の精神と範囲に属することを理解すべきである。

【手続補正書】

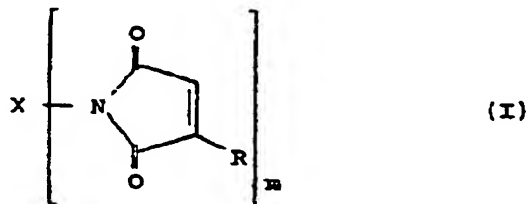
【提出日】平成11年12月7日(1999. 12. 7)

【補正内容】

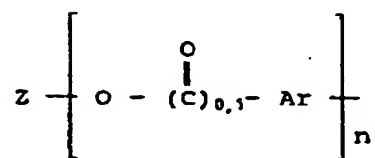
す

請求の範囲

1. 優れた誘電特性を有する接着剤組成物であって、
架橋結合によって良好な接着特性を与える重合性モノマービヒクルと、
ペルフルオロ炭化水素ポリマーと、
硬化触媒と、
を含有する、前記組成物。
2. ペルフルオロ炭化水素ポリマーが、約0.1～約100 μm の範囲の粒子サイズと、約0.2～約20 g/m^2 の範囲の表面積と、少なくとも100 g/L の嵩密度とを更に有する、請求項1記載の組成物。
3. カップリング剤、酸化防止剤、安定剤、ブリードコントロール剤、必須のペルフルオロ炭化水素ポリマー以外の追加の充填剤、不活性希釈剤、反応性希釈剤、接着促進剤、柔軟剤、染料又は顔料、の1種以上を所望により更に含む、請求項1記載の組成物。
4. モノマービヒクルが、マレイミド、(メタ)アクリレート、プロパルギルエーテル材料、異性化プロパルギルエーテル材料、シリコン系接着剤配合物、又はそれらの2以上の混合物である、請求項1記載の組成物。
5. マレイミドが、下記構造：



[式中、 $m=1, 2$ 又は3；各Rは水素又は低級アルキルから独立して選ばれ；また、Xは約12～約500個の炭素原子を有する、分枝鎖のアルキル、アルキレン又はアルキレンオキシド種、下記構造を有する芳香族基、

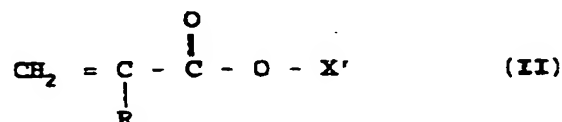


(式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 ；各 Ar は、1置換、2置換又は3置換の、3～10個の範囲の炭素原子を有する芳香環又はヘテロ芳香環であり；そして Z は、バックボーン中に約12～約500個の炭素原子を有する、分枝したアルキル、アルキレン又はアルキレンオキサイド種である) 又はそれらの混合物から選ばれた、1価又は多価遊離基である]を有する、請求項4記載の組成物。

6. X が、約20～約100個の炭素原子を有する、アルキレン又はアルキレンオキサイド種である、請求項5記載の組成物。

7. X が、10, 11-ジオクチル-1, 20-イコシル遊離基である、請求項6記載の組成物。

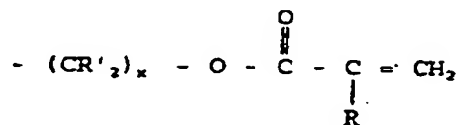
8. (メタ) アクリレートが、下記の構造：



[式中、 R は H 又はメチルであり、そして X' は、

(a) 約8～24個の範囲の炭素原子を有するアルキル基、又は

(b)

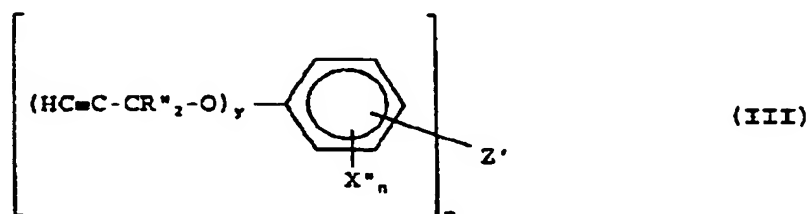


(式中、各 R' は H 又はメチルから独立して選ばれ、 R は上記の定義であってコア構造の R から独立して選ばれ、そして x は約2～6の範囲の整数である) から選ばれる]を有する、請求項4記載の組成物。

9. (メタ) アクリレートが、トリデシルメタクリレート、1, 6-ヘキサン

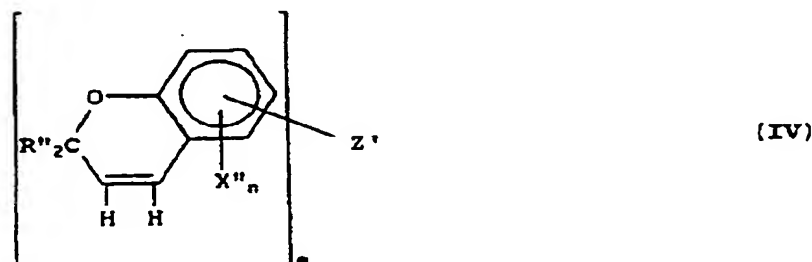
ジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、1, 12-ドデカンジオールジアクリレート又は1, 12-ドデカンジオールジメタクリレートである、請求項8記載の組成物。

10. プロパルギルエーテル材料が、下記の構造：



[式中、X'' は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、シアノ等から選ばれ；Z' は、存在する場合には、ベンゾピレンの2又は3部位を結合できる2価又は3価の遊離基であり；各R'' は、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから独立して選ばれ；m は1、2又は3；n は0～3の整数であり；そしてy は、1～3の整数である]を有する、請求項4記載の組成物。

11. 異性化プロパルギルエーテル材料が、下記の構造：



[式中、X'' は、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、プロパルギルオキシ又はそれらの環化形態、ハロゲン、又はシアノから選ばれ；Z' は、存在する場合には、ベンゾピレンの2又は3部位を結合できる2価又は3価の遊離基であり；各R'' は、水素又は40個までの炭素原子を有するアルキルから独立して選ばれ；m は1、2又は3；そしてn は0～3の整数である]を有する、請求項4記載の組成物。

12. シリコーン系接着剤配合物が、ハイドライド末端ポリシロキサンとビニル末端ポリシロキサンの実質的に化学量論の混合物から成る、請求項4記載の組成物。

13. ペルフッ素化炭化水素ポリマーが、約250～500 g/Lの範囲の平均高密度、325±5℃の溶融ピーク温度（ASTM・D1457による測

定）、約8～15 μmの範囲の平均粒度分布、約8～12 m²/gの範囲の比表面積、と比較的狭い分子量分布を有する、請求項1記載の組成物。

14. 組成物がチキソトロップペーストである、請求項1記載の組成物。

15. 組成物が実質的に溶剤を含まない、請求項1記載の組成物。

16. モノマービヒクルは組成物の約25～90重量%の範囲であり、ペルフッ素化炭化水素ポリマーは該組成物の約10～75重量%の範囲であり、硬化触媒は該組成物の約0.01～10重量%の範囲である、請求項1記載の組成物。

17. 請求項1記載の組成物の硬化物により第2の物品に永久的に接着した第1の物品を含む組立品。

18. 請求項1記載の組成物の硬化物により基板に永久的に接着したマイクロ電子装置を含む組立品。

19. 第1物品を第2物品に接着し取付ける方法であって、

(a)請求項1記載の組成物を第1の物品に適用し、

(b)第1物品と第2物品を密着させて、第1物品と第2物品が工程(a)で適用した接着組成物だけで隔離されるように組立品を形成し、その後に、

(c)前記組立品を、前記接着剤組成物の硬化に適する条件に曝す、ことを特徴とする、上記方法。

20. マイクロ電子装置を基板に接着し取付ける方法であって、

(a)請求項1記載の組成物を前記基板又はマイクロ電子装置に適用し、

(b)前記基板と前記装置を密着させて、前記基板と前記装置が工程(a)で適用した組成物だけで隔離されるように組立品を形成し、その後に、

(c)前記組立品を、前記接着剤組成物の硬化に適する条件に曝す、ことを特徴とする、上記方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 97/11945		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F259/08 C09J4/06 C09J183/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C09J C08G C08J C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
X	GB 2 135 327 A (ASAHI GLASS CO LTD) 30 August 1984 see page 2, line 52-82 ; see page 1, line 77-page 2, line 32 ; page 1, line 5-13 see abstract; examples 1-7 ---	1,3,4,16 2,5-15, 17-20
Y	WO 96 07691 A (QUANTUM MATERIALS INC ; DERSHEM STEPHEN M (US); PATTERSON DENNIS B) 14 March 1996 see page 4, line 5-page 20, line 2 see abstract; claims 1-46 --- -/--	5-7, 17-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 October 1997	Date of mailing of the international search report 10. 11. 97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo sl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer: Hammond, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 97/11945

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 358 992 A (DERSHEM STEPHEN M ET AL) 25 October 1994 see column 5, line 28-64 ; see column 7, line 48-column 8, line 57 ; see column 6, line 34-column 7, line 47 ; see column 10, line 29-column 11 ,line 26 see abstract; claims 1-17 ---	8-12,14, 15
Y	EP 0 360 575 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 28 March 1990 see abstract ; see page 4, line 37-49 ; see page 5, line 5-21 ; see page 5, line 46-49 see page 2, line 61 - page 3, line 44 -----	2,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/11945

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2135327 A	30-08-84	JP 1806719 C	18-12-93
		JP 5016448 B	04-03-93
		JP 59152914 A	31-08-84
		DE 3405607 A	23-08-84
		US 4742120 A	03-05-88

WO 9607691 A	14-03-96	AU 3626095 A	27-03-96
		CA 2198745 A	14-03-96
		EP 0778857 A	18-06-97

US 5358992 A	25-10-94	AU 6441794 A	14-09-94
		EP 0686170 A	13-12-95
		JP 8510482 T	05-11-96
		WO 9419402 A	01-09-94
		US 5447988 A	05-09-95

EP 0360575 A	28-03-90	JP 3007784 A	14-01-91
		DE 68911814 D	10-02-94
		DE 68911814 T	05-05-94
		US 5349003 A	20-09-94

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード [*] (参考)
H 0 1 L 23/29 23/31		H 0 1 L 23/30	R
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW			